

POLYESTER RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP2001329150
Publication date: 2001-11-27
Inventor(s): SUZUKI NORIYUKI; HARA KAZUHIRO
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001329150
Application Number: JP20000150187 20000522
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L67/02; C08K5/524; C08K9/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin composition having excellent heat stability, mechanical characteristics, surface appearance and dimensional stability.

SOLUTION: This polyester resin composition comprises a thermoplastic polyester resin, laminar compounds and a phosphorus-based stabilizer. The laminar compounds satisfy at least one condition of (a) the ratio of a laminar compound having $\leq 3,000$ μm equivalent area circle diameter [D] is $\geq 20\%$ in the laminar compounds in the polyester resin composition (b) the average value of the equivalent area circle diameter [D] of the laminar compounds in the polyester resin composition of ≤ 5000 μm and (c) an [N] value is ≥ 30 in which the [N] value is defined by the number of particles existing in 100 μm^2 area of the resin composition per unit ratio of the laminar compounds.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-329150
(P2001-329150A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
C 0 8 L	67/02	C 0 8 L	67/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/524	C 0 8 K	5/524	
	9/04		9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-150187(P2000-150187)

(22) 出願日 平成12年 5 月22日 (2000. 5. 22)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
(72) 発明者 鈴木 紀之
大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 32 - 504
(72) 発明者 原 和宏
大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 23 - A305
F ターム (参考) 4J002 CF051 CF061 CF071 CF081
DE186 DJ006 DJ056 EW067
FB086 GG01 GT00

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性、機械的特性、表面外観および寸法安定性にも優れる、ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂、層状化合物およびリン系安定剤を含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状化合物が下記 (a) ~ (c) のうち少なくとも一方の条件を満たす、ポリエステル樹脂組成物。

(a) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である層状化合物の比率が 2 0 % 以上であること

(b) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値が、5 0 0 0 Å 以下であること

(c) [N] 値が 3 0 以上であり、ここで [N] 値が、樹脂組成物の面積 1 0 0 μ m² 中に存在する、層状化合物の単位比率当たりの粒子数であると定義されること

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル化合物で処理された層状化合物、およびリン系安定剤を含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状化合物が下記 (a) ~ (c) のうち少なくとも一の条件を満たす、ポリエステル樹脂組成物。

(a) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3000 Å 以下である層状化合物の比率が 20% 以上であること

(b) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値が、5000 Å 以下であること

(c) [N] 値が 30 以上であり、ここで [N] 値が、樹脂組成物の面積 100 μm² 中に存在する、層状化合物の単位比率当たりの粒子数であると定義されること

【請求項 2】 層状化合物の平均層厚が 500 Å 以下である、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 層状化合物の最大層厚が 2000 Å 以下である、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比 (層長さ/層厚の比) が 10 ~ 300 である、請求項 1、2 または 3 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 リン系安定剤がホスファイト系化合物であることを特徴とする、請求項 1、2、3 または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 層状化合物が層状ケイ酸塩であることを特徴とする、請求項 1、2、3、4 または 5 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、層状化合物、およびリン系安定剤を含有するポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、更に高い機械的特性や耐熱性が求められている。そのような要求に対しては一般的に様々な無機粒子の配合による改良が試みられてきたが、それによって製品の表面外観が損なわれたり、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じる問題があった。

【0003】 こうした無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が望まれていた。

【0004】 無機粒子の中でも層状化合物、とりわけ層状ケイ酸塩に関しては、層状ケイ酸塩の層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリ

ドン等の高分子化合物 (インターカレントポリマー) を層状ケイ酸塩の層間にインターカレートして層間化合物とする技術 (特開平 9-118518 号) が開示されている。しかしながら、上記の発明では、層間化合物は開示されているが、該層間化合物を劈開して熱可塑性ポリエステル樹脂へ微分散化する技術は開示されておらず、熱可塑性ポリエステル樹脂中に層状ケイ酸塩を微分散させる事は困難であった。

【0005】 一方、本研究者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂中で層状ケイ酸塩の層を劈開して微分散化するためには、層状ケイ酸塩をポリエーテル化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であることを見出し、熱可塑性ポリエステル樹脂と粘土層間化合物を含有するポリエステル樹脂組成物に関する技術を開示した (特開平 10-259016 号公報、特開平 10-310420 号公報)。該技術によって、表面外観の低下や反りを生じることなく機械的特性や耐熱性を高めることができる。しかしながら熔融状態での熱安定性は必ずしも充分であるとはいえず、場合によっては熔融状態で滞留すると強度が低下する傾向にあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的はこのような従来の問題を改善し、成形品の反りや表面外観を損なわずに機械的特性を高めると共に、熔融状態での熱安定性も向上させて熔融滞留時の強度低下を抑え、物性のバランスに優れるポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル化合物で処理された層状化合物、およびリン系安定剤を含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状化合物が下記 (a) ~ (c) のうち少なくとも一の条件を満たす、ポリエステル樹脂組成物に関する。

(a) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3000 Å 以下である層状化合物の比率が 20% 以上であること

(b) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値が、5000 Å 以下であること

(c) [N] 値が 30 以上であり、ここで [N] 値が、樹脂組成物の面積 100 μm² 中に存在する、層状化合物の単位比率当たりの粒子数であると定義されること
好ましい実施態様としては、層状化合物の平均層厚が 500 Å 以下である、前記に記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0009】 さらに好ましい実施態様としては、層状化合物の最大層厚が 2000 Å 以下である、前記いずれか

に記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0010】さらに好ましい実施態様としては、樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0011】さらに好ましい実施態様としては、リン系安定剤がホスファイト系化合物であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0012】さらに好ましい実施態様としては、層状化合物が層状ケイ酸塩であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0014】前記主成分とすると、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

【0015】上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0016】上記酸成分の中では、得られるポリエステル樹脂の結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0017】また、上記のグリコール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレ

ングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のような脂環式グリコール等が挙げられ、これらの置換体や誘導体もまた使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

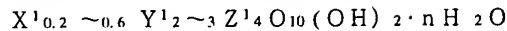
【0018】前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンが好ましい。

【0019】熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート等、またはこれらの共重合ポリエステルを挙げることができる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用しても良い。

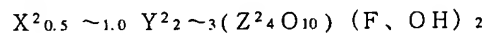
【0020】上記の熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、成形工程における成形流動性および最終製品の諸特性を考慮して選択され、低すぎても高すぎても好ましくなく適した分子量を設定する必要がある。すなわち、熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）であり、好ましくは0.35～1.9（dl/g）であり、更に好ましくは0.4～1.8（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の成形品の機械的特性が低く、また2.0（dl/g）より大きい場合は成形時の流動性等の加工性に問題が生じる傾向がある。

【0021】本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛から成る群より選択される1種以上である。入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

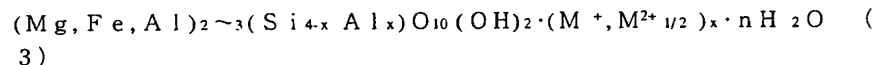
【0022】上記の層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土およ



(ただし、 X^1 はK、Na、 $1/2Ca$ 、及び $1/2Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、 Y^1 はMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、 Z^1 はSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、 n は層間イオンおよび相対湿度に応じて変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、



(ただし、 X^2 はLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、 Y^2 はMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、 Z^2 はSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナト



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6 \sim 0.9$ 、 $n=3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態での平均粒径は約 $1000 \sim 5000000 \text{ \AA}$ である。

【0026】層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0027】層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせ使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0028】上記のポリエーテル化合物とは、主鎖がポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレンである化合物を意図し、繰り返し単位数が2から100程度のものを意図する。上記のポリエーテル化合物は側鎖および/または主鎖中に、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限りにおいて任意の置換基を有していても良い。該置換基の例としては、炭化水

び膨潤性雲母などが挙げられる。

【0023】前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(1)

(1)

バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、鉄サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約 $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ $1000 \text{ \AA} \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

【0024】また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(2)

(2)

リウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約 $1000 \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

【0025】上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、このようなバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(3)

素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、アルコキシシリル基やシラノール基など、Si-O結合を形成し得る含Si原子官能基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

【0029】上記の炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0030】ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶である事が望まし

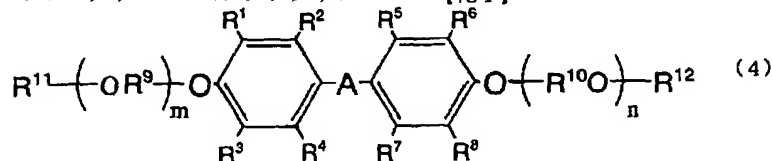
い。具体的には、例えば、室温の水100gに対する溶解度が1g以上であり、好ましくは2g以上であり、よりに好ましくは5g以上であり、更に好ましくは10g以上であり、特に好ましくは20g以上である。上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルのような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0031】本発明で用いられるポリエーテル化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルアリルエーテル、ポリエチレングリコールグリセリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレ

ート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ビス(ポリエチレングリコール)ブチルアミン、ビス(ポリエチレングリコール)オクチルアミン、ポリエチレングリコールビスフェノールAエーテル、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールビスフェノールAエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールユレイドプロピルエーテル、ポリエチレングリコールメルカプトプロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルホニルプロピルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルスルフィニルプロピルエーテル、ポリエチレングリコールニトロプロピルエーテル、ポリエチレングリコールニトロソプロピルエーテル、ポリエチレングリコールシアノエチルエーテル、ポリエチレングリコールシアノエチルエーテルなどが挙げられる。これらのポリエーテル化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。本発明のポリエーテル化合物の中では、芳香族炭化水素基や脂環式炭化水素基などの環状炭化水素基を有するものが好ましく、中でも下記一般式(4)

【0032】

【化1】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、50

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、R⁹、R¹⁰はいずれも炭素数1~5の2価の炭化

水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} はいずれも水素原子、炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 m および n はオキシアルキレン単位の繰返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)で表されるものが層状化合物の分散性および熱安定性の点から好ましい。

【0033】ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物 100 重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1 重量部であり、好ましくは 0.2 重量部であり、より好ましくは 0.3 重量部であり、更に好ましくは 0.4 重量部であり、特に好ましくは 0.5 重量部である。層状化合物 100 重量部に対する層状化合物の配合量の上限値は、200 重量部であり、好ましくは 180 重量部であり、より好ましくは 160 重量部であり、更に好ましくは 140 重量部であり、特に好ましくは 120 重量部である。ポリエーテル化合物量の下限値が 0.1 重量部未満であると層状化合物の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物量の 200 重量部以上では効果が変わらないので、200 重量部より多く使用する必要はない。

【0034】層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法は特に限定されず、層状化合物とポリエーテル化合物を直接混合する方法や、水あるいは水を含有する極性溶媒中で層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法が挙げられる。混合の効率の点から、後者が望ましい。本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物を処理する方法は特に限定されず例えば、以下に示した方法で行い得る。

【0035】まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。具体的には既に上述しているのでここでは省略する。

【0036】層状化合物と分散媒との攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を 1000 rpm 以上、好ましくは 1500 rpm 以上、より好ましくは 2000 rpm 以上にするか、あるいは 500 (1/s) 以上、好ましくは 1000 (1/s)

s) 以上、より好ましくは 1500 (1/s) 以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約 25000 rpm であり、剪断速度の上限値は約 500000 (1/s) である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は 1~10 分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから同様の条件で更に攪拌を続け、十分に混合する。混合時の温度は室温で充分だが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるポリエーテル化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満であれば任意に設定されうる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

【0037】本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対するポリエーテル化合物で処理された層状化合物の配合量の下限値は、代表的には 0.1 重量部であり、好ましくは 0.3 重量部であり、より好ましくは 0.5 重量部であり、さらに好ましくは 1.0 重量部であり、特に好ましくは 1.5 重量部である。配合量の上限値は、代表的には 150 重量部であり、好ましくは 100 重量部であり、より好ましくは 70 重量部であり、更に好ましくは 50 重量部であり、特に好ましくは 30 重量部となるように調製される。層状化合物の配合量の下限値が 0.1 重量部未満であると機械的特性の向上、反りの低減などの改善効果が不充分となる場合があり、上限値が 150 重量部を超えると成形体の表面外観が損なわれる傾向がある。

【0038】また、層状化合物に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には 0.1 重量%であり、好ましくは 0.3 重量%であり、より好ましくは 0.5 重量%であり、さらに好ましくは 1.0 重量%であり、特に好ましくは 1.5 重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、60 重量%であり、好ましくは 50 重量%であり、より好ましくは 40 重量%であり、更に好ましくは 30 重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が 0.1 重量%未満であると機械的特性の向上、反りの低減などの改善効果が不充分となる場合があり、上限値が 60 重量%を超えると成形体の表面外観が損なわれる傾向がある。

【0039】本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散している層状化合物の構造は、使用前の層状化合物が有していたような、層が多数積層した μ m サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、層状化合物はポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の層状化合物に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状化合物の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 [D]、アスペクト比 (層長さ/層厚の比率)、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表

現され得る。

【0040】まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状化合物の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物のうち、等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状化合物の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径[D]が3000Å以下である比率が20%未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性の向上、反りの低減などの効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径[D]の平均値は5000Å以下であり、好ましくは4500Å以下であり、さらに好ましくは4000Å以下であり、特に好ましくは3500Å以下である。等価面積円直径[D]の平均値が5000Åより大きいとポリエステル樹脂組成物の機械的特性の改良効果が十分でなくなり、また表面外観が損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

【0041】等価面積円直径[D]の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の層状化合物の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0042】平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状化合物の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。層状化合物の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0043】また、[N]値を、ポリエステル樹脂組成物の面積100μm²における、層状化合物の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物における層状化合物の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、

[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値が30未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約50μm～100μm厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM

等で撮影した像上で、面積が100μm²の任意の領域に存在する層状化合物の粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除し、面積100μm²に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0044】また、平均層厚を、薄板状で分散した層状化合物の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層厚の上限値は500Å以下であり、好ましくは450Å以下であり、より好ましくは400Å以下である。平均層厚が500Åより大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは50Åより大きく、より好ましくは60Å以上であり、更に好ましくは70Å以上である。

【0045】また、最大層厚を、本発明のポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した層状化合物の層厚みの最大値であると定義すると、層状化合物の最大層厚の上限値は、2000Å以下であり、好ましくは1800Å以下であり、より好ましくは1500Å以下である。最大層厚が2000Åより大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。層状化合物の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは100Åより大きく、より好ましくは150Å以上であり、更に好ましくは200Å以上である。

【0046】層厚および層長さは、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0047】すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50μm～100μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の層状化合物を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0048】本発明で用いられるリン系安定剤は特に限定されることはなく、通常一般に用いられるリン系安定剤であり、代表的には、ホスファイト系化合物が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0049】上記のホスファイト系化合物の具体例としては、トリス（フェニル）ホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（デシル）ホスファイト、トリス（ドデシル）ホスファイト、トリス（テトラデシル）ホスファイト、トリス（ステアリル）ホスファイト、ビス（フェニル）オクチルホスファイト、ビス（フェニル）デシルホスファイト、ビス（フェニル）ドデシルホスファイト、ビス（フェニル）テトラデシルホスファイト、ビス（オクチル）フェニルホスファイト、ビス（デシル）フェニルホスファイト、ビス（ドデシル）フェニルホスファイト、ビス（テトラデシル）フェニルホスファイト、ビス（ステアリル）フェニルホスファイト、テトラ（オクチル）ビスフェノールAジホスファイト、テトラ（デシル）ビスフェノールAジホスファイト、テトラ（ドデシル）ビスフェノールAジホスファイト、テトラ（ステアリル）ビスフェノールAジホスファイト、トリス（モノ、ジオクチルフェニルホスファイト）、トリス（モノ、ジノニルフェニルホスファイト）、トリス（モノ、ジドデシルフェニルホスファイト）、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）デシルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ドデシルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）テトラデシルホスファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-オクチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-ドデシルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，4，6-トリ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（ステアリル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（オクチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（デシルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（ドデシルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（テトラデシルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイトなどが挙げられる。熱安定性への効果、入手の容易さから、トリス

（フェニル）ホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（ステアリル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、トリス（モノ、ジノニルフェニルホスファイト）、テトラ（ドデシル）ビスフェノールAジホスファイト、ビス（フェニル）オクチルホスファイト、ビス（フェニル）デシルホスファイト、ビス（デシル）フェニルホスファイト、トリス（デシル）ホスファイトが挙げられる。

【0050】本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、上記リン系安定剤の使用量の下限値は、0.001重量部であり、好ましくは0.01重量部であり、より好ましくは0.05重量部であり、更に好ましくは0.1重量部である。上限値は10重量部であり、好ましくは5重量部であり、より好ましくは2重量部であり更に好ましくは1重量部である。添加量の下限値が0.001重量部より少ないと熱安定性の効果が得られ難くなり、上限値が10重量部より多いと、機械的特性が損なわれる場合がある。

【0051】本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリエーテル化合物で処理した層状化合物とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。混練する順番は特に限定されず、熱可塑性ポリエステル樹脂とリン系安定剤および層状化合物は上記の混練機に一括投入して熔融混練してもよく、あるいは熱可塑性ポリエステル樹脂と層状化合物を混練した後にリン系安定剤を添加混練してもよく、また、予め熔融状態にした熱可塑性ポリエステル樹脂に層状化合物およびリン系安定剤を添加混練しても良い。

【0052】本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、熱安定性などの

特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0053】更に、本発明のポリエステル樹脂組成物には、目的に応じて、顔料や染料、紫外線吸収剤、光安定剤、10 清剤、可塑剤、難燃剤および帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明のポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。

【0054】本発明のポリエステル樹脂組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等に成形することができる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、高度な難燃性、成形流動性、外観、機械的特性および耐熱性に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、20 家庭日用品、包装・容器資材、磁気記録テープ基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0055】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0056】実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

・熱可塑性ポリエステル樹脂：ポリエチレンテレフタレート樹脂（鐘紡（株）のベルベットEFG85A、対数粘度（ η_{inh} ）＝0.85（dl/g）、以降PETと称す）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（KOLON社製のKP210、以降PBTと称す）を用いた。

・層状化合物：モンモリロナイト（クニミネ工業（株）のクニピアF、以降クニピアFと称す）および膨潤性雲母（コープケミカル（株）のソマシフME100、以降ME100と称す）を用いた。

・ポリエーテル化合物：主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール（東邦化学（株）のビスオール18EN）、ポリエチレングリコール（三洋化成（株）のPEG1000）を用いた。

・シラン系化合物： γ （ポリオキシエチレン）プロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）のA-1230、以降A1230と称す）を用いた。

・リン系安定剤：ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト（旭電化（株）のアデカスタブPEP36（安定剤C-1と称す））、2，2-メチレンビス（4，6-ジ

-*tert*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（旭電化（株）のアデカスタブHP10（安定剤C-2と称す））、ビス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト（旭電化（株）のアデカスタブ2112（安定剤C-3と称す））を用いた。

【0057】また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（分散状態の測定）厚み50～100 μ mの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80kVで倍率4万～100万倍で層状化合物の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

【0058】等価面積円直径[D]はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する層状化合物の粒子数を求める。これとは別に、層状化合物に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積100 μ m²に換算した値を[N]値とした。平均層厚は個々の層状化合物の層厚の数平均値、最大層厚は個々の層状化合物の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLIN KAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で熔融させ、熔融状態のまま分散粒子の状態を測定した。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径/短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。平均アスペクト比は個々の層状化合物の層長と層厚の比の数平均値とした。

（曲げ特性）本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した。型締圧80tの射出成形機を用い、シリンダー温度250～280℃にて、厚み約6.4mm、幅約12.7mm、長さ約127mmの試験片を作製した。得られた試験片の曲げ特性を、ASTM D-790に従って測定した。

（熔融熱安定性）射出成形機のシリンダー内で250～270℃で15分間滞留した後に、上記と同条件で試験片を得、曲げ強度を測定した。

（反り）本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した後、型締圧80tの射出成形機を用

い、金型温度120℃、シリンダー温度250～280℃にて、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値を隙間ゲージやノギス等を用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。反り値は小さいほど優れている。

（表面光沢）反りと同条件で成形した平板状試験片の表面光沢を測定した。ERICHSEN社のミニグロスマスターを用い、反射角60°で測定した。標準板50%に対する相対値とした。表面光沢値は大きいほど優れている。

（灰分率）無機物に由来する、ポリエステル樹脂組成物の灰分率は、JIS K 7052に準じて測定した。

（製造例1）反応機にDMT（ジメチルテレフタレート）、DMT100重量部に対し、76重量部のプロピレングリコール、0.003重量部のAO60（旭電化

（株）のヒンダードフェノール系安定剤）および0.0025重量部のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約150～200℃で攪拌してDMTとプロピレングリコールをエステル交換させた。その後、0.00025重量部のSb₂O₃を添加し、反応温度270～280℃、減圧下（0.8～5.0 torr）で熔融重縮合を行い、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）樹脂を得た。

（製造例2）イオン交換水と層状化合物を混合した。ついでポリエーテル化合物またはシラン系化合物を添加して15～60分間混合を続ける事によって処理した。その後、粉体化して処理粘土（層状化合物A-1～A-4）を得た。製造例で用いた原料の重量比は表1に示す。

【0059】

【表1】

		A-1	A-2	A-3	A-4
イオン交換水	重量部	100	100	100	100
ME100		8	8	8	
クニピアF					5
ビスオール18EN		0.8			
PEG1000			2		
A1230				1.2	1

（実施例1～7）表2に示す重量比のPET、製造例2で得た層状化合物（A-1～A-4）、リン系安定剤（C-1～C-3）を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて設定温度230～260℃で熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表2に示す。

（比較例1～3）表2に示す重量比のPET、ME100、製造例2で得た層状化合物（A-1、A-2）を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
PET		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
層状化合物	A-1	14	28	14	14					14	
	A-2					16					16
	A-3						15				
	A-4							16			
ME100									12		
安定剤	C-1	0.3	0.3			0.4	0.2	0.2			
	C-2			0.3							
	C-3				0.3						
[D] ≤ 3000Å の比率 (%)		69	60	70	68	53	50	58	0	70	52
[D] の平均値 (Å)		2200	2450	2190	2210	2710	2870	2700	24500	2190	2720
[N]		85	70	86	82	47	43	69	4	85	46
平均アスペクト比		93	83	92	90	48	40	47	1.5(*1)	95	47
平均層厚 (Å)		145	160	143	147	318	374	310	約3万(*2)	145	320
最大層厚 (Å)		810	700	615	620	1280	1450	1340	約90万(*3)	610	1290
灰分率 (wt%)		11.2	19.9	11.1	11.0	11.1	11.3	11.0	11.5	11.2	11.1
曲げ弾性率 (MPa)		6110	8170	6080	6090	5670	5510	5020	4150	6100	5600
曲げ強度 (MPa)		115	124	114	115	101	106	98	118	103	84
15分滞留後の曲げ強度 (MPa)		98	101	96	96	84	95	82	102	38	成形不可(*4)
反り (mm)		1.2	0.5	1.5	1.2	1.8	1.1	1.4	測定不可(*5)	1.2	1.9
光沢 (%)		91	90	91	89	86	90	89	測定不可(*5)	90	86

(*1): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の長径／短径比とした

(*2): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったので、分散した粒子の短径の最大値とした。

(*4): 滞留後の熔融粘度が著しく低下したために成形不可であった。

(*5): 成形品が著しく変形したために測定が不可であった。

表2より、ME100を樹脂と2軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例2で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下がおり熱安定性が悪かった。

(実施例8～10) 表3に示す重量比のPBT、製造例

2で得た層状化合物(A-1、A-3)、リン系安定剤を実施例1と同様に熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表3に示す。

(比較例4、5) 表3に示す重量比のPBT、ME100、製造例2で得た層状化合物(A-1)を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

		実施例			比較例	
		8	9	10	4	5
PBT		100	100	100	100	100
層状化合物	A-1	14	28			14
	A-3			15		
ME100					12	
安定剤	C-1	0.3	0.3	0.3		
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)		64	60	43	0	63
[D] の平均値 (Å)		2480	2680	3030	24700	2470
[N]		76	70	40	4	77
平均アスペクト比		80	69	37	1.5(*1)	80
平均層厚 (Å)		168	181	385	約3万(*2)	165
最大層厚 (Å)		695	780	1500	約90万(*3)	690
灰分率 (wt%)		11.2	19.0	10.9	11.2	11.2
曲げ弾性率 (MPa)		5450	7380	4950	3010	5440
曲げ強度 (MPa)		118	120	111	118	111
15分滞留後の曲げ強度 (MPa)		100	98	110	111	41
反り (mm)		1.4	0.7	1.6	15.3	1.4
光沢 (%)		90	86	87	71	90

(*1): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の長径/短径比とした

(*2): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の短径の最大値とした。

ME100を樹脂と2軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例2で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下が起こり熱安定性が悪かった。

(実施例11、12)表4に示す重量比の製造例1で得たPPT、製造例1で得た層状化合物(A-1、A-

3)、リン系安定剤を実施例1と同様に熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表4に示す。

(比較例6、7)表4に示す重量比の製造例1で得たPPT、ME100、製造例2で得た層状化合物(A-1)を実施例1と同様に熔融混練し、評価した。結果を表4に示す。

【0062】

【表4】

		実施例		比較例	
		11	12	6	7
PPT		100	100	100	100
層状化合物	A-1	14			14
	A-3		15		
ME100				12	
安定剤	C-1	0.3	0.3		
[D] ≤ 3000 Å の比率 (%)		66	47	0	65
[D] の平均値 (Å)		2350	2920	25100	2340
[N]		82	42	4	81
平均アスペクト比		88	39	1.5(*1)	87
平均層厚 (Å)		168	380	約3万(*2)	165
最大層厚 (Å)		695	1480	約90万(*3)	690
灰分率 (wt%)		11.2	11.0	11.2	11.3
曲げ弾性率 (MPa)		5700	5050	3320	5700
曲げ強度 (MPa)		110	108	117	112
15分滞留後の曲げ強度 (MPa)		97	99	111	31
反り (mm)		1.6	1.8	15.3	1.4
光沢 (%)		90	87	69	90

(*1): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の長径/短径比とした

(*2): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散した粒子の短径の最大値とした。

ME100を樹脂と2軸押出して混練して得られる組成物は熱安定性は良いが、ME100が薄片状に微分散していないために曲げ特性は改善されず、平板状の成形品は反りや表面光沢が測定できないほどに変形した。製造例2で得た層状化合物を用いた系では初期の曲げ特性や反り、表面光沢は優れているが、熔融滞留後は粘度低下により著しい強度低下がおり熱安定性が悪かった。

【0063】

【発明の効果】 以上、詳述したように、熱可塑性ポリエステル樹脂、層状化合物およびリン系安定剤を含む樹脂組成物中の層状化合物が下記 (a) ~ (c) のうち少なくとも一方の条件を満たせば、熱安定性が良好となり、

改良された機械的特性が熔融滞留後でも保持され、加えて反りも改良されかつ良好な表面外観を有する樹脂成形品を提供することができる。

(a) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3000 \AA 以下である層状化合物の比率が20%以上であること

(b) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値が、 5000 \AA 以下であること

(c) [N] 値が30以上であり、ここで [N] 値が、樹脂組成物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中に存在する、層状化合物の単位比率当たりの粒子数であると定義されること。